

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 37 36 988 C1

⑯ Int. Cl. 4:
C 07 C 118/02
C 07 C 119/042
C 07 C 119/048

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:

Zaby, Gottfried, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Judat, Helmut, Dr., 4018 Langenfeld, DE; Hamburger, Siegbert, Dr., 5090 Leverkusen, DE; De Vos, Stefaan, St. Job, BE; Eckermann, Rolf-W., 5060 Bergisch Gladbach, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 21 12 181
ULLMANN: Encyklopädie der techn. Chemie, 4.Aufl., 1983, Bd.3, S.369-372 u. S.375-378;
ULLMANN: Encyklopädie der techn. Chemie, 4.Aufl., 1977, Bd.13, S.351-354;

⑯ Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- und Polyisocyanaten

Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- oder Polyisocyanaten in einstufiger Reaktion durch Umsetzung der in organischem Lösungsmittel gelösten, den Mono- oder Polyisocyanaten entsprechenden Mono- oder Polyamine mit in organischem Lösungsmittel gelöstem Phosgen bei erhöhten, jedoch unterhalb 150°C liegenden Temperaturen, wobei man das Reaktionsgemisch kontinuierlich von unten nach oben eine Reaktionskolonne durchlaufen lässt, welche mindestens 10, durch Lochböden voneinander getrennte Kammern aufweist.

DE 37 36 988 C1

DE 37 36 988 C1

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- oder Polyisocyanaten in einstufiger Reaktion durch Umsetzung entsprechender, in inertem organischem Lösungsmittel gelöster Mono- oder Polyamine mit ebenfalls in inertem organischem Lösungsmittel gelöstem Phosgen bei erhöhter, jedoch unterhalb 150°C liegender Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch kontinuierliche Vereinigung der Aminlösung mit der Phosgenlösung erhaltene Reaktionsgemisch kontinuierlich von unten nach oben eine oder mehrere, in Serie geschaltete Reaktionskolonnen durchlaufen läßt, welche mindestens insgesamt 10 durch Lochböden voneinander getrennte Kammern aufweisen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Löcher der Lochböden einen Durchmesser von maximal 20 mm aufweisen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeit der in der Kolonne bzw. in den in Serie geschalteten Kolonnen aufsteigenden Gasphase in den Löchern der Lochböden bei 2 bis 20 m/sec und die Geschwindigkeit der aufsteigenden Flüssigphase in den Löchern der Lochböden bei 0,05 bis 0,4 m/sec liegt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3 zur Herstellung von organischen Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsamine 2,4-Diaminotoluol, dessen technische Gemische mit 2,6-Diaminotoluol oder Polyamingemische der Diphenylmethanreihe einsetzt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Mono- und Polyisocyanaten durch Phosgenierung der ihnen zugrundeliegenden Mono- oder Polyamine, wobei die Umsetzung in speziellen, mit Lochböden ausgerüsteten Kolonnen durchgeführt wird.

Die Herstellung von organischen Isocyanaten durch Phosgenierung der ihnen zugrundeliegenden Amine wurde bisher in Rührkesseln (z. B. DE-OS 14 68 445), Rührkesselkaskaden (z. B. DE-PS 8 44 896), in mit Füllkörpern gefüllten Reaktionssäulen bzw. -kolonnen (z. B. DE-OS 21 12 181) oder in ungefüllten Kolonnen (z. B. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977), Seiten 351 ff., insbesondere Abbildung 2 auf Seite 352) durchgeführt. Oftmals (beispielsweise beim Verfahren gemäß DE-OS 21 12 181) ist dabei eine Kreislauffahrt erforderlich, da bei einmaligem Durchgang durch das Reaktionsgefäß kein vollständiger Umsatz erzielt wird.

Jetzt wurde gefunden, daß bei Verwendung von speziellen, mit Lochböden ausgerüsteten Kolonnen, die von dem Reaktionsgemisch von unten nach oben durchströmt werden, eine ganz wesentliche Verbesserung der Phosgenierungsreaktion erzielt werden kann. Das nachstehend näher beschriebene erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich insbesondere durch folgende Vorteile aus:

- Eine Verstopfung des Reaktionsgefäßes findet im Vergleich zu den früher eingesetzten Füllkörperkolonnen nicht statt.
- Im Vergleich zu den bekannten Verfahren unter

Verwendung von ungefüllten Kolonnen gestattet das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich höhere Raum/Zeit-Ausbeuten bei gleichzeitig niedrigeren Reaktionstemperaturen (Energieersparnis).

— Die Produktausbeute wird trotz vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen und Verweilzeiten erhöht.

— Eine Kreislaufführung ist überflüssig, so daß insgesamt einfachere Apparaturen zur Anwendung gelangen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von organischen Mono- oder Polyisocyanaten in einstufiger Reaktion durch Umsetzung entsprechender, in inertem organischem Lösungsmittel gelöster Mono- oder Polyamine mit in ebenfalls inertem organischem Lösungsmittel gelöstem Phosgen bei erhöhter, jedoch unterhalb 150°C liegender Temperatur, dadurch gekennzeichnet, daß man das durch kontinuierliche Vereinigung der Aminlösung mit der Phosgenlösung erhaltene Reaktionsgemisch kontinuierlich von unten nach oben eine oder mehrere, in Serie geschaltete, Reaktionskolonnen durchlaufen läßt, welche mindestens insgesamt 10 durch Lochböden voneinander getrennte Kammern aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet die Herstellung von beliebigen organischen Mono- oder Polyisocyanaten durch Phosgenierung der ihnen zugrundeliegenden Mono- oder Polyamine. Aus Ausgangsmaterialien kommen beispielsweise folgende Mono- oder Polyamine in Betracht:

Phenylamin, Halogen-substituierte Phenylamine wie 4-Chlorphenylamin, 1,6-Diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 2,4-Diaminotoluol, dessen technische Gemische mit 2,6-Diaminotoluol oder Polyamingemische der Diphenylmethanreihe, wie sie durch an sich bekannte Anilin-Formaldehyd-Kondensation zugänglich sind.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren für die Phosgenierung von 2,4-Diaminotoluol, dessen technische Gemische mit 2,6-Diaminotoluol, die im allgemeinen bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diaminotoluol enthalten, und von Polyamigemischen der Diphenylmethanreihe verwendet.

Die zu phosgenierenden Amine kommen beim erfindungsgemäßen Verfahren in inerten Lösungsmitteln gelöster Form zum Einsatz. Diese Aminlösungen weisen im allgemeinen einen Amingehalt von 5 bis 40, vorzugsweise von 7 bis 20 Gew.-% auf. Bevorzugte Lösungsmittel sind Chlorbenzol oder Dichlorbenzol oder Gemische dieser Lösungsmittel.

Das Phosgen kommt beim erfindungsgemäßen Verfahren in Form von 30- bis 65-, vorzugsweise 40- bis 65 Gew.-%igen Lösungen in inerten Lösungsmitteln zum Einsatz, wobei vorzugsweise für das Phosgen das gleiche Lösungsmittel wie für das Amin verwendet wird.

Das Äquivalentverhältnis von Amin zu Phosgen liegt im allgemeinen bei 1 : 1,5 bis 1 : 7, vorzugsweise 1 : 2 bis 1 : 5.

Zur Durchmischung der Aminlösung mit der Phosgenlösung können die an sich bekannten Mischaggregate verwendet werden. Hierzu gehören beispielsweise Gegenstrommischkammern (DE-PS 11 46 872), Kreiselpumpen (DE-PS 9 49 227 oder DE-AS 21 53 268), Venturiischdüsen (DE-AS 11 75 666 oder US-PS 35 07 626), Inlinemischer (US-PS 33 21 283) oder Turbularreaktoren (US-PS 32 26 410).

Das durch Durchmischung der Ausgangslösungen

hergestellte Reaktionsgemisch wird beim erfindungsge-mäßen Verfahren von unten nach oben durch eine Re-aktionskolonne (Phosgenierturm) geleitet, die mit Lochböden ausgerüstet ist, so daß der Innenraum der Kolonne in mindestens 10, vorzugsweise 20 bis 50, durch die horizontal eingebauten Lochböden voneinander abge-trennten Kammern eingeteilt ist. Grundsätzlich mög-lich, jedoch keinesfalls bevorzugt, wäre auch die Ver-wendung von mehreren in Serie geschalteten Lochbo-denkolonnen mit insgesamt mindestens 10, vorzugswei-se 20 bis 50 Kammern.

Eine noch weitergehende Kammerung ist nicht sinn-voll, weil sich einerseits unter jedem Lochboden ein Gaspolster ausbildet, das den festen und flüssigen Be-standteil des Reaktionsgemisches als Reaktionsraum verloren geht, und andererseits die zusätzliche Verbes-serung der Verweilzeitspektrums minimal ist.

Die Löcher der Lochböden weisen im allgemeinen einen Durchmesser von maximal 20 mm, vorzugsweise von 2 bis 10 mm auf, wobei die Anzahl der Bohrungen in Abhängigkeit vom Durchsatz vorzugsweise so gewählt wird, daß eine Rückvermischung des von unten nach oben aufsteigenden Reaktionsgemisches zwischen den einzelnen Kammern weitgehend verhindert wird.

Bei dem in der Kolonne aufsteigenden Reaktionsge-misch handelt es sich um ein Gemisch aus flüssigen Be-standteilen (Lösungen der Ausgangsmaterialien und der sich bildenden Isocyanate), gasförmigen Bestandteilen (Phosgen und sich bildender Chlorwasserstoff) und (zu-mindest zu Beginn der Reaktion) festen Bestandteilen (im Lösungsmittel suspendierte Carbamylchloride bzw. Amin-hydrochloride). Optimale Reaktionsbedingungen liegen dann vor, wenn die Geschwindigkeit der aufstei-genden Gasphase in den Löchern der Lochböden bei 2 bis 20, vorzugsweise 2,5 bis 10 m/sec und die Geschwin-digkeit der aufsteigenden flüssigen Phase in den Lö-chern der Lochböden bei 0,05 bis 0,4, vorzugsweise 0,1 bis 0,2 m/sec liegen.

Die Temperatur des, die Mischapparatur verlassen-den Reaktionsgemischs liegt im allgemeinen bei 40 bis 100°C, während die Temperatur am Kopf der Reak-tionskolonne unterhalb 150°C, vorzugsweise bei 70 bis 130, insbesondere bei 90 bis 125°C liegt. Dies wird im allgemeinen durch geeignete Beheizung der Reaktions-kolonne erreicht. Um das notwendige Phosgenervolu-men zu minimieren, ist es vorteilhaft, die zum Erreichen der gewünschten Überlauftemperatur erforderliche Energie im unteren Bereich des Phosgenierturms oder auch bereits vor Eintritt in den Reaktor einzubringen. Dadurch wird vermieden, daß ein Teil des Reaktorvolumens wegen zu niedriger Temperatur und daher zu langsamem Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ineffektiv ist.

Die Abmessungen der Reaktionskolonne, sowie die Konstruktion der Böden und die Menge des in die Ko-lonne unten eingebrachten Reaktionsgemisches werden im übrigen im allgemeinen so bemessen, daß die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Reaktionsko-lonne bei maximal 120, vorzugsweise maximal 60 Minu-ten liegt.

Der Druck am Kopf der Reaktionskolonne liegt im allgemeinen bei 1,2 bis 3, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 bar (abs.). Es kann jedoch auch unter höheren oder niedrig-reien Drücken gearbeitet werden.

Das die Reaktionskolonne am oberen Ende verlas-sende, flüssige und gasförmige Bestandteile enthaltende Reaktionsgemisch wird in an sich bekannter Weise zu-nächst von gasförmigen Bestandteilen (überschüssiges

Phosgen und Chlorwasserstoff) befreit und anschlie-ßend destillativ aufgearbeitet.

Die in den nachfolgenden Beispielen gemachten Pro-zentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen wurden die Mi-schungen der Diaminlösungen mit den Phosgenlösun-10 gen in einer entsprechend DE-AS 21 53 268 modifizier-ten Kreiselpumpe vorgenommen. Die so erhaltenen Lö-sungs-Suspensionen wurden mit einer Temperatur von 70–90°C in den unteren Teil der jeweiligen Reak-tionsapparatur eingebracht. Als Reaktionsapparatur dienten 15 einerseits eine konventionelle Reaktionskaskade be-stehend aus 3 hintereinandergeschalteten Reaktoren (Re-aktionskolonnen) ohne Einbauten mit einem Gesamtvo-lumen von 17 m³ in Analogie zu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1977), Abbildung 2 20 auf Seite 352 (Vergleichsbeispiele 1a bis 5a) als auch eine erfindungsgemäß mit 23 Lochböden ausgerüstete Reaktionskolonne mit einem Gesamtvolume von 7 m³, wobei die Löcher einen Durchmesser von 10 mm auf-wiesen (erfindungsgemäß Beispiele 1b bis 5b).

25 In allen Beispielen wurde ein Gemisch aus 65% 2,4-Diaminotoluol und 35% 2,6-Diaminotoluol (TDA) als Ausgangsamin verwendet.

Das in allen Beispielen am Kopf des (letzten) Reak-tors unter einem Druck von ca. 1,5 bar (abs.) anfallende 30 Reaktionsgemisch wurde jeweils von gasförmigen Be-standteilen befreit und anschließend destillativ aufgear-beitet.

Beispiel 1a (Vergleich)

35 550 kg TDA/h, gelöst in 7300 kg/h o-Dichlorbenzol (ODB) werden mit 7070 kg/h einer 48%igen Phosgenlö-sung in ODB vermischt und die so erhaltene Lösungs-Suspension in die beheizte Reaktionskaskade gemäß 40 Stand der Technik eingetragen, wobei die Temperatur-führung so gewählt wurde, daß die Temperatur am Kopf des ersten Rektors bei 80°C, am Kopf des zweiten Rektors bei 125°C und am Kopf des dritten Rektors bei 170°C lag. Bei einer mittleren Verweilzeit von 45 80 Minuten lag die Ausbeute an dem Ausgangsamin entsprechen Diisocyanatotoluol-Isomerengemisch (TDI) bei 95,8%.

Beispiel 1b (erfindungsgemäß)

50 Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwen-dung der erfindungsgemäßen Reaktionskolonne (Phos-genierturm), die im unteren Teil so beheizt wurde, daß das am Kopf überlaufende flüssige Reaktionsgemisch 55 eine Temperatur von ca. 115°C aufwies. Die Strömungs-geeschwindigkeit der Gasphase in den einzelnen Löchern der Lochböden lag bei 6,6 m/sec, die der Flüssigphase bei ca. 0,18 m/sec.

Bei einer mittleren Verweilzeit von 33 Minuten wur-de eine TDI-Ausbeute von 97,0% erzielt.

Beispiel 2a (Vergleich)

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwen-65 dung von lediglich 4450 kg/h OBD zum Lösen des Di-amins.

Bei einer mittleren Verweilzeit von 100 Minuten wur-de eine TDI-Ausbeute von 94,5% erzielt.

Beispiel 2b (erfindungsgemäß)

Beispiel 1b wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von lediglich 4450 kg/h ODB zum Lösen des Diamins. Die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase an den Löchern der Lochböden lag bei ca. 6,6 m/sec, die der Flüssigphase bei 0,14 m/sec. Bei einer mittleren Verweilzeit von 41 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 96,5% erzielt.

5

10

Beispiel 3a (Vergleich)

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von lediglich 3120 kg/h ODB zum Lösen des TDA. Nach einer mittleren Verweilzeit von 113 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 93,3% erzielt.

15

Beispiel 3b (erfindungsgemäß)

Beispiel 1b wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von lediglich 3120 kg/h ODB zum Lösen des Diamins. Die mittlere Geschwindigkeit der Gasphase in den Löchern der Lochböden lag bei ca. 6,6 m/sec, die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigphase bei ca. 0,12 m/sec. Nach einer mittleren Verweilzeit von 46 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 95,7% erzielt.

20

25

Beispiel 4a (Vergleich)

Beispiel 1a wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von 400 k/h TDA, 5300 kg/h ODB zum Lösen des TDA und von 5400 kg/h der 48%igen Phosgenlösung. Bei einer mittleren Verweilzeit von 107 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 96,1% erzielt.

30

35

Beispiel 4b (erfindungsgemäß)

Die gleichen Mengenströme wie in Beispiel 4a ergeben unter Verwendung der erfindungsgemäßen Reaktionskolonne bei einer mittleren Verweilzeit von 44 Minuten eine TDI-Ausbeute von 97,0%. Die Geschwindigkeit der Gasphase in den Löchern der Lochböden lag hier bei ca. 4,8 m/sec, die der Flüssigphase bei ca. 0,13 m/sec.

40

45

Beispiel 5a (Vergleich)

Beispiel 1a wird wiederholt, jedoch unter Verwendung von 400 kg/TDA, gelöst in 5300 kg/h OBD und von 2700 kg/h einer 48%igen Phosgenlösung. Bei einer mittleren Verweilzeit von 138 Minuten wurde eine TDI-Ausbeute von 94,6% erzielt.

50

Beispiel 5b (erfindungsgemäß)

55

Die gleichen Mengenströme wie in Beispiel 5a ergeben in der erfindungsgemäßen Kolonne bei einer mittleren Verweilzeit von 57 Minuten eine TDI-Ausbeute von 95,6%. Die Geschwindigkeit der Gasphase in den Löchern der Lochböden lag hierbei bei ca. 4,8 m/sec, die der Flüssigphase bei ca. 0,10 m/sec.

60

65